

NOWE MOŻLIWOŚCI PRZEMYSŁOWEGO WYKORZYSTANIA KRAJOWEJ ZIEMI KRZEMIONKOWEJ

UKD 553.625(438).003.1:663.15.067

Problem przemysłowego wykorzystania krajowych złóż ziemi krzemionkowej pojawia się co jakiś czas na łamach czasopism geologicznych i technologicznych. Siedemnaście lat temu w „Przeglądzie Geologicznym” podjął ten temat M. Kamieński. Od tego czasu w dziedzinie wykorzystania polskich ziem krzemionkowych uczyniono znaczny krok naprzód. Wybudowano zakład przerobczy przy złożu w Piotrowicach, lecz surowiec poddawany w nim najprostszym metodom uszlachetniania nie znalazł w przemyśle krajowym licznych odbiorców.

Zainteresowanie ziemią krzemionkową w czasie ostatnich kilkunastu lat wzrastało kilkakrotnie, lecz raczej na krótko, po czym następowały długie okresy zapomnienia. Surowiec ten, posiadający duże możliwości wykorzystania w różnych dziedzinach przemysłu jest postawiony trochę na marginesie zainteresowań resortu. Ponieważ aktualnie Instytut Fermentacji w Warszawie podjął konkretne zadanie inwestycyjne związane z uruchomieniem produkcji antyimportowej ziemi krzemionkowej do filtracji piwa, warto jeszcze raz podsumować stan wiedzy na temat tego niepospolitego surowca krajowego oraz porównać jego własności z własnościami surowców w innych krajach oraz produkowanych na ich bazie importowanych ziem filtracyjnych.

Do najważniejszych producentów światowych ziem filtracyjnych (tab. VII) produkowanych na bazie ziemi okrzemkowej (diatomitu) i perlitu zaliczyć należy firmę amerykańską „John Manville”, belgijską „Dicalite” oraz francuską firmę „Ceca”. Pod firmowym mianem „Celite” firma „Johns Manville” oferuje tzw. pomocnicze materiały filtracyjne produkowane ze specjalnie przygotowanej do zadań filtracji ziemi okrzemkowej wydobywanej z pokładów złożowych Lompac w stanie Kalifornia. Wieloletnie doświadczenie producenta pozwoliło na wydzielenie kilku gatunków ziem filtracyjnych odpowiadających najwyższym

wymaganiom technicznym, co do efektu klarowania oraz ekonomicznej wydajności ilościowej. Firma amerykańska produkuje całą gamę tych środków, poczynając od Filtracelu usuwającego kuliste i koloidalne zmełnienie, aż do „Celite 560”, za pomocą którego można filtrować ciecze o wysokiej lepkości. Ziemię filtrującą są chemicznie obojętne, wolne od zanieczyszczeń obcego pochodzenia hamujących filtrację i nie wywierają wpływu na ciecze, które są filtrowane (skład chemiczny, zapach, smak).

Dla efektu klarowania oraz wydajności przepływu odpowiedniego gatunku ziemi okrzemkowej duże znaczenie posiada jej charakterystyczny skład granulometryczny oraz kształt poszczególnych ziarn. Porów-

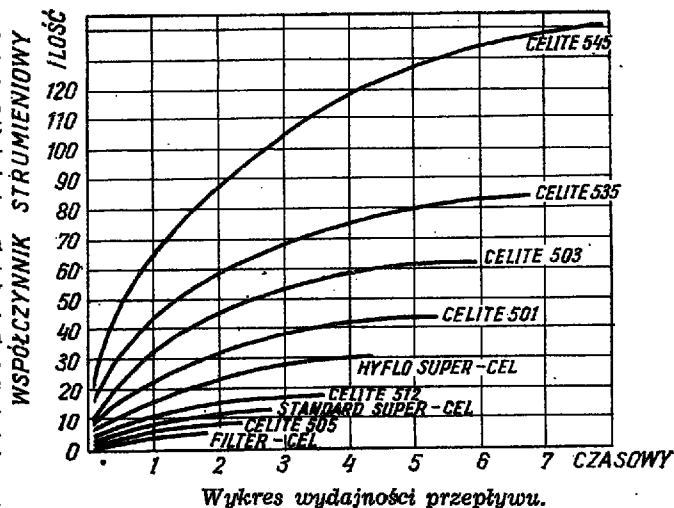


Tabela I
CHEMICZNA ANALIZA ZIEM OKRZEMKOWYCH JOHN'S MANVILLE

Parametry	FILTER -CEL %	STAN- DARD- -SUPER -CEL %	HYFLO- -SUPER -CEL CELITE 503 %	CELI- TE 535 celite 545 %
Strata praże- nia	3,0	0,4	0,2	0,2
SiO ₂	85,1	91,1	89,3	89,2
Al ₂ O ₃	3,8	4,1	4,0	4,0
Fe ₂ O ₃	1,5	1,6	1,6	1,5
TiO ₂	0,2	0,2	0,2	0,2
CaO	0,6	0,6	0,6	0,5
MgO	0,6	0,6	0,6	0,6
Na ₂ + K ₂ O rozpusz- czalne w wodzie	1,0	1,0	3,3	3,7
	0,15	0,15	0,15	0,15

WŁAŚCIWOŚCI GATUNKÓW STANDARDOWYCH POMOCNICZYCH
ŚRODKÓW FILTR CELITE

Określenie gatunku	Stopień przepły- wu	Przeciętna wielkość cząstek w mikro- nach	Przeciętna waga w kg/m ³	
			luźno nasypana	prasowa- na na wilgotno
Celite 545	2150	12—45	193	303
Celite 535	1350	3—38	177	303
Celite 503	900	5—30	161	295
Celite 501	750	4—25	144	295
Hyflo-Su- per-Cel	500	4—20	144	282
Celite 512	300	2—18	128	300
Standard- Super Cel	200	2—16	128	315
Filtercel	100	1—12	112	273

CHEMICZNA ANALIZA ZIEM OKRZEMKOWYCH FIRMY DICALITE-BELGIA

Tabela II

Oznaczenie gatunku	H ₂ O max. %	Strata prażenia %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
Dicalite 215	0,5	0,3	91,0	4,6	1,9	1,4	0,4
BF	0,5	0,3	91,0	4,6	1,9	1,4	0,4
Speedflow	0,5	0,3	91,0	4,6	1,9	1,4	0,4
231	0,5	0,3	91,0	4,6	1,9	1,4	0,4
Special Speedflow	0,5	0,1	87,9	5,9	1,1	1,1	0,3
Speedplus	0,5	0,1	87,9	5,9	1,1	1,1	0,3
Speedex							
4200							
4500 wszystkie warunki jak przy Speedplus							
5000							

PRZECIĘTNE WŁAŚCIWOŚCI STANDARDOWYCH GATUNKÓW ZIEM OKRZEMKOWYCH
FIRMY DICALITE

Oznaczenie gatunku	Stopień przepływu	Przeciętna wielkość cząstek w mikronach	Średnia absorpcja	Przeciętna waga kg/m ³ prasowane na wilgotno	Ciepłota właściwa
215	100	2,5—3,0	130—160	445	2,25
BF	145	2,5—3,0	130—160	445	2,25
Speedflow	200	5,5—6,5	130—160	385	2,25
231	250	6,0—7,0	130—160	385	2,25
Special Speedflow	350	5,5—7,0	95—160	340	2,33
Speedplus	700	8,8—9,4	95—160	335	2,33
Speedex	1030	9,5—10,5	95—160	345	2,33
4200	1800	17	95—160	385	2,33
4500	1900	20—22	95—160	385	2,33
5000	2050	25—27	95—160	400	2,33

Odporodniki w/w ziem w ziemiach okrzemkowych firmy John's Manville:
Hyflo Super Cel — Speedplus, Standard — Speedflow,
Celite 535 — 4200, Celite 545 — 4500,
Filter Cel — 215, Celite 503 — Speedex.

nawczy wykres wydajności przepływu (w jednostce czasu) poszczególnych gatunków pomocniczych środków filtracyjnych przy użyciu równych ilości tej ziemi oraz równym medium filtracyjnym przedstawia ryc. Podstawowe parametry fizyko-chemiczne ziem okrzemkowych oferowane na eksport przez firmę „John's Manville” przedstawiają się następująco (tab. I).

Wymienione w tabeli gatunki ziem okrzemkowych należą do najwyższych pod względem jakości i firma ta jest potentatem na światowym rynku eksportowym.

Drugim poważnym eksporterem ziem okrzemkowych i perlitów jest belgijska firma „Dicalite”, która oferuje bogaty asortyment wyrobów produkowanych do różnych celów. Tabela III przedstawia parametry fizyko-chemiczne ziem okrzemkowych na eksport z podaniem odpowiedników produkowanych przez firmę „John's Manville”. Dla porównania zamieszcza się jeszcze niektóre parametry charakterystyczne ziem filtracyjnych produkowanych przez Jugosławię, KRLD i wreszcie Polskę, która również oferuje na eksport ziemię krzemionkową (tab. III—VII).

Tabela III
FIRMA „JUGOMINERAL” JUGOSŁAWIA — ZIEMIA FILTRACYJNA

Parametry	Gatunek		
	SO—15/2"	„K”	KTO3
Wilgotność w %	5—7	0—4	—
Ciężar nasypowy g/l	120—145	180—220	190—250
SiO ₂	82,5—85,5	84,5—87,5	85,0—89,0
Al ₂ O ₃	3,5—6,0	4,8—6,2	3,6—4,5
Fe ₂ O ₃	2,5—4,9	3,5—6,0	0,45—0,95
CaO	0,6—1,7	0,5—1,3	0,7—1,3
MgO	0,07—6,0	0,08—0,4	0,1—0,3
Straty prażenia	4,8—6,0	0,6—1,3	0,1—0,9
Granulacja w mikronach	0—8 min. 75% 8—40 max. 25%	brak danych	0—11 min. 70% 11—40 max. 30%

Tabela IV
FIRMA „KYANMUL” — PHENIAN KOREA — DIATOMIT

SiO ₂ min. 80%	MnO max. 1,5%
CaO max. 0,7%	P ₂ O ₅ max. 9,5%
Fe ₂ O ₃ max. 0,8%	

Tabela VI
DIATOMIT WĘGERSKI OFEROWANY PRZEZ FIRMĘ „MINERALIMPEX”

Gatunek	Eb	F-210	F-200	F-195
Ciężar nasypowy	max. 250	210	200	195

Granulacja
poniżej 0,5 mikr. min. 55% 60% 62% 65%
powyżej 5 mikr. max. 15% 10% 5% 1%

Skład chemiczny w/w gatunków:
SiO 75—85% MgO 0,1—1,6%
Al₂O₃ 4—10% Na₂O+K₂O 0,5—2,0%
Fe₂O₃ 1—3% Straty prażenia
CaO 0,3—1,8% 4—11%

Tabela V
KOPALNIA ZIEMI KRZEMIONKOWEJ „PIOTROWICE” POLSKA
oferuje na eksport ziemię krzemionkową o następujących parametrach:

SiO₂ min. 80% Fe₂O₃ max. 3% MgO max. 1%
Al₂O₃ max. 4% CaO max. 4% Wilgotność do 5%
Granulacja 98% poniżej 74μ (200 mesh US-Standard)
Ciężar nasypowy max. 380 kg/m³.

Tabela VII
PODSTAWOWE PARAMETRY NIEKTÓRYCH ŻŁÓŻ SUROWCÓW OKRZEMKOWYCH I ZIEM KRZEMIONKOWYCH (KRAJOWE I ZAGRANICZNE)

Złóża Oznaczenia w %	Norma BN65/6011-03	Piotrowice	Lechówka	Dąbrówka Czostkowska	Góra Puławska	Diatomity karpackie*	Zakaukazie ZSRR**	Lompoc Kalif. USA***	Auxillae Francja odm. biała**	Diatomity węgierskie***
SiO ₂	najmniej 80,0	87,82	74,30	86,77	80,95	71,27	94,14	80,40	91,61	75,0—85,0
R ₂ O ₃	najwyżej 6,0	6,78	15,56	7,39	16,00	13,87	1,47	9,00	3,85	—
Fe ₂ O ₃	najwyżej 3,0	2,94	4,87	2,06	5,80	2,32	0,28	2,12	2,22	1,0—3,0
CaO	najwyżej 2,0	1,42	3,62	1,07	0,34	0,1—1,47	0,85	0,86	0,18	0,3—1,8
MgO	najwyżej 2,0	0,43	1,43	0,72	0,60	0,12—1,05	0,17	1,17	0,29	0,1—1,6
Wilgotność	5,0	—	5,59	11,56	3,80	—	—	—	—	—
Ciężar nasypowy G/l	450,0	294,0	416,0	575,8	561,0	490,0	—	—	—	250

Źródło:

- *Dane wg S. Kotlarczyka — AGH Kraków
- **Dane wg M. Kamińskiego — PG 1958 r.
- ***Industrial Minerals No. 29, 1970 r.

Powyższe tabele zawierają dane dotyczące ziem filtracyjnych, a więc produktu już uszlachetnionego i przerobionego, dla którego surowcem wyjściowym w przeważającej mierze były ziemie okrzemkowe. W Polsce nie stwierdzono dotychczas (choć możliwości takiej nie wyklucza się) złóż diatomitów, dorównujących własnościami najlepszym złóżom światowym. Odkryte niedawno złoża diatomitów karpackich „Leszczawka” jest obecnie w stadium dokumentowania, ale jego własności fizyczne i skład chemiczny nie do-

równuje ziemi krzemionkowej z Piotrowic. Jako surowiec zastępczy, w celu wyeliminowania importu, mogą być w chwili obecnej rozpatrywane ziemie krzemionkowe (petr. opoki odwapnione). Zasoby ich w kraju nie są bardzo duże i aktualnie prowadzi się prace geologiczno-rozpoznawcze w celu ich powiększenia.

Znane dotychczas wystąpienia złóżowe skał odwapnionych, wzbogaconych w krzemionkę ograniczają się w kraju do 4 rejonów. Są to: Piotrowice koło

Tabela VII

PORÓWNIANIE ŚREDNICH WSKAŹNIKÓW TECHNOLOGICZNYCH
FILTRACJI PIWA W BROWARZE W ŻYWCU

	Ziemia okrzemkowa "Standard Super Cel"	Ziemia krze- mionkowa krajowa oznaczona symbolem 8-pod.
Czas filtracji w h	4,35	4,28
Ilość piwa przefiltrowane- go w hl	134,20	126,45
Średnia szybkość przepły- wu piwa w hl/h	29,30	28,31
Ilość przefiltrowanego pi- wa w hl/m ²	44,74	42,15
Ilość przefiltrowanego pi- wa w hl/m ² h	9,77	9,44
Zmętnienie piwa przed fil- tracją w jedn. EBC	3,48	3,61
Zmętnienie piwa po filtra- cji w jedn. EBC	0,69	0,82
Ilość kolonii drobnoustro- jów w 1 ml piwa	1,0	1,2

Zawichostu, Góra Puławska koło Puław, Lechówka w pow. Chełm Lubelski i niedawno odkryte złożo Dąbrówka Czostkowska w pow. włoszczońskim. Postępowe procesy odwapnienia, które utworzyły skały lekkie, porowate i bogate w krzemionkę objęły górnokredowe opoki turowskie w Piotrowicach i Dąbrówce Czostkowskiej oraz senońskie w Lechówce. W Górze Puławskiej bezwapiennymi skałami typu ziemi krzemionkowej są gezy montu, a więc utworzy trzeciorzędowe. Każde z wyżej wymienionych złóż wykazuje nieco inną budowę i własności, lecz wszystkie tworzą formy nietypowe i ograniczone do niewielkich przestrzeni. Również stopień ich rozpoznania i aktualnego wykorzystania jest bardzo różny. Wyżej zamieszczona tabela ilustruje istotne cechy chemiczno-fizyczne wymienionych złóż krajowych, w zestawieniu z obowiązującą normą dla surowej ziemi krzemionkowej. Dla porównania umieszczono w niej również własności diatomitów karpaccich oraz ziem okrzemkowych — francuskiej i amerykańskiej i innych (tab. VII).

Piotrowicka ziemia krzemionkowa w porównaniu z surowcem z pozostałych obszarów złóżowych w kraju stanowi na pewno pozycję najcenniejszą. Złożo „Piotrowice” jest typu tektonicznego, składa się z kilku oddzielnych segmentów, rozpoznane jest w kategorii przemysłowej, zagospodarowane i aktualnie eksploatowane. Zasoby złóż piotrowickich nie są duże, ale zabezpieczają aktualne potrzeby krajowe na okres przynajmniej kilkunastu lat. Przy kopalni „Piotrowice” czynny jest zakład przerobczy, w którym wydobyta ziemia krzemionkowa poddawana jest najprostszym procesom uszlachetnienia, tj. suszeniu i mieleniu. Aktualnymi odbiorcami produktu są: przemysł chemiczny, gospodarka komunalna, przemysł izolacyjny, spożywczy, petrochemiczny itd.

Mimo iż w ostatnich kilku latach nie uczyniono nic w kierunku ulepszenia metod uszlachetnienia tego surowca o dużych potencjalnych możliwościach wykorzystania przemysłowego jest on, choć sporadycznie przedmiotem zainteresowania różnych placówek naukowo-badawczych i przemysłowych. Konkretnie osiągnięcia na tym polu uzyskał przemysł fermentacyjny. Jak to już zostało wspomniane w wstępie, Instytut Fermentacji w Warszawie w oparciu o patent nr 46900 z dnia 19 X 1962 r. w ramach środków postępu technicznego zamierza uruchomić anty-

Tabela IX

PRODUKCJA, EKSPORT I IMPORT ZIEM OKRZEMKOWYCH
NA ŚWIECIE W 1967 r. (TYS. T DE.)

Lp.	K r a j	Wielkość produk- cji	Eksport	Import
1	W. Brytania	12,5	—	46,5
2	Norwegia	—	—	5,0
3	Kenia	1,9	0,7	—
4	Algieria	brak danych	ca 7,0	—
5	Kanada (a)	” ”	—	29,8
6	Belgia	” ”	brak danych	—
7	Australia	3,8	—	5,1
8	USA	612,5	132,6	—
9	Nowa Zelandia	1,4	—	0,8
10	Austria	3,6	0,2	2,3
11	Dania (b)	9,3	brak danych	2,5
12	Finlandia	1,0	0,1	1,1
13	Francja (f)	157,1	16,9	7,0
14	NRF	55,6	3,6	68,0
15	Włochy	64,0	1,6	1,6
16	Portugalia (f)	4,0	0,3	2,0
17	Hiszpania (f)	brak danych	1,0	1,4
18	Szwecja	0,5	0,2	9,3
19	Jugosławia (e)	brak danych	1,7	0,6
20	Nigeria	18,0	—	—
21	Egipt	brak danych	—	1,4
22	Mozambik	0,02	—	—
23	RPA	0,6	—	3,5
24	Kostaryka (e)	10,0	—	0,4
25	Argentyna	8,0	—	—
26	Kolumbia	brak danych	—	0,9
27	Peru	3,7	—	3,4
28	Korea Połudn.	2,2	—	—
29	Szwajcaria	—	—	1,9
30	Maroko	—	—	0,9
31	Gwatemala	—	—	0,8
32	Honduras	—	—	0,1
33	Meksyk	—	—	0,1
34	Salwador	—	—	0,1
35	Brazylia	—	—	1,4
36	Urugwaj	—	—	0,3
37	Wenezuela	—	—	1,9
38	Izrael	—	—	0,4
39	Japonia	—	—	1,3
40	Liban	—	—	0,1
41	Turecja	—	—	0,1
	Razem	969,9	165,9	202,0

Dane wg Statistical Summary of the Mineral Industry World Production
(1969 r.)

importowaną produkcję ziemi krzemionkowej z Piotrowic jako środka do filtracji piwa.

Technologia produkcji w ogólnym zarysie obejmuje rozdrobnienie surowca wydobytego z kopalni, zmieszanie go z chlorkiem sodowym, wyprażenie dla częściowego „odpędzenia” żelaza i rozwinięcie powierzchni właściwej ziarna. W dalszej kolejności proces obejmuje chłodzenie i rozdrobnienie w młynach udarowych oraz separację rozdrobnionej ziemi w separatorze, np. typu „Alpine”. Tak przygotowana ziemia może służyć do filtracji: piwa, wina, soków pitnych, ekstraktów pektynowych, olejów itp.

Ziemia otrzymana z prób wypalenia w warunkach nieuporządkowanej technologii i nieprzystosowanych urządzeń dała w przypadku filtracji piwa wyniki pozytywne, zbliżone do wyników uzyskanych przy stosowaniu importowej ziemi okrzemkowej, amerykańskiej. Wyniki porównawcze ukazuje tab. VIII. Inwe-

storem bezpośrednim, realizującym budowę zakładu jest Fabryka Supertomasyny w Bonarce, gdzie zakłada się uruchomienie produkcji w I etapie (500 t) w 1971 r. oraz w II etapie 1500 t w skali rocznej (1975 r.). Szacuje się, że założenie zużycia w przemyśle piwowarskim 300 t ziemi krzemionkowej i 200 t w innych przemysłach pozwoli na poważne oszczędności dewizowe i uniezależnienie się od kapitalistycznych rynków handlowych.

Jako optymistyczne zjawisko należy uznać pewien wzrost zainteresowania, jaki towarzyszy polskim ziemiom krzemionkowym w ostatnich latach. Szereg dalszych badań nad wykorzystaniem krajowego su-

rowca jest w toku (przemysł pestycydów, materiałów ogniotrwałych, filtracja wód pitnych i in.). Istnieje jednak potrzeba utworzenia komórki koordynującej i inicjującej kierunek dalszych badań, aby sprawa pełnego wykorzystania krajowych ziem krzemionkowych wyszła poza krąg nielicznej i przypadkowej działalności poszczególnych placówek badawczych. Wobec faktu posiadania odpowiedniego surowca brakuje tylko udoskonalenia i wdrożenia nowych technologicznych metod uszlachetnienia, które w konsekwencji doprowadziłyby nie tylko do wyeliminowania importu, ale i do zainteresowania wśród odbiorców zagranicznych.

SUMMARY

The author discusses the problem of the industrial use of the home deposits of siliceous earth. This problem has for many years been an object of study, and numerous scientific materials have been obtained. The so far known deposits of decalcified rocks, enriched in silica, are restricted to four regions only. To the most valuable deposits belongs that at Piotrowice, where a processing plant has already been put into motion. An increased interest in Polish siliceous earths, noted in the last years, seems to be an optimal phenomenon. New intense research on the use of this home mineral raw material is continued.

РЕЗЮМЕ

Статья занимается проблемой промышленного использования отечественных месторождений кремневых пород. Работы по исследованию этих месторождений ведутся уже несколько лет. Известны четыре района распространения промышленных запасов безызвестковых, обогащенных кремнезёмом пород. На самом ценном месторождении Пётровице построена уже обогатительная фабрика.

Необходимо отметить положительный факт, что в последнее время возросла заинтересованность залежами кремневых пород, имеющимися в стране. Работы, направленные на использование этого сырья, ведутся в настоящее время.